

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-030140

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl. C22C 19/05
// F22B 37/04

(21)Application number : 08-184954

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 15.07.1996

(72)Inventor : KINOMURA SHIYOUJI
SUGA TAKAO
YAMADERA YOSHIMI

(54) NICKEL-BASE ALLOY EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND WORKABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a nickel-base alloy, used for an equipment, such as industrial waste combustion boiler, to be exposed to severe corrosion and excellent in workability and stability of structure as well as in corrosion resistance, and a seamless tube produced by using this alloy as a stock.

SOLUTION: (1) This nickel-base alloy has a chemical composition consisting of, by weight, $\leq 0.05\%$ C, $\leq 0.5\%$ Si, $\leq 0.5\%$ Mn, $\leq 0.01\%$ P, 20–25% Cr, 8–12% Mo, >0.5 –1.0% Nb, >15 –20% Fe, $\leq 0.4\%$ Al, $\leq 0.1\%$, in total, or rare earth elements, $\leq 0.01\%$ Ca, $\leq 0.01\%$ Mg, $\leq 0.01\%$ B, and the balance Ni with inevitable impurities and satisfying inequality $Fe(\%) \geq 4 \times Nb(\%) + 12.5$. (2) A seamless tube is composed of the nickel-base alloy of the aforesaid (1). (3) A laminated seamless tube is constituted so that its external surface side, internal surface side, or internal and external surface sides are composed of the nickel-base alloy of the aforesaid (1).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3104622

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-30140

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl.⁸
C 22 C 19/05
// F 22 B 37/04

識別記号

府内整理番号

F I
C 22 C 19/05
F 22 B 37/04

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願平8-184954

(22)出願日 平成8年(1996)7月15日

(71)出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72)発明者 木ノ村 庄司
兵庫県尼崎市東向島西之町1番地住友金属
工業株式会社関西製造所特殊管事業所内
(72)発明者 菅 孝雄
兵庫県尼崎市東向島西之町1番地住友金属
工業株式会社関西製造所特殊管事業所内
(72)発明者 山寺 芳美
兵庫県尼崎市東向島西之町1番地住友金属
工業株式会社関西製造所特殊管事業所内
(74)代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54)【発明の名称】耐食性と加工性に優れたニッケル基合金

(57)【要約】

【課題】産業廃棄物燃焼ボイラのような過酷な腐食に曝
される設備用の耐食性に優れ、加工性および組織安定性
にも優れたニッケル基合金およびそれを素材とする継目
無管を提供する。

【解決手段】下記(1)の高耐食性ニッケル基合金、なら
びに(2)および(3)の継目無管。

(1) 重量%で、C:0.05%まで、Si:0.5%まで、Mn:0.5%まで、P:0.01%まで、Cr:20%から25%まで、Mo:8%から12%まで、Nb:0.5%を超えて1.0%まで、Fe:15%を超えて20%まで、Al:0.4%まで、希土類元素の合計で0.1%まで、Ca:0.01%まで、Mg:0.01%まで、B:0.01%まで、残部がNiおよび不可避の不純物からなり、下記(a)式を満たす化
学組成を持つことを特徴とする耐食性と加工性に優れたニッケル基合金。

$$Fe(\%) \geq 4 \times Nb(\%) + 12.5 \quad \dots \dots \quad (a)$$

(2) 上記(1)のニッケル基合金からなる継目無管

(3) 管外表面側もしくは管内表面側または管内外表面側
が、上記(1)のニッケル基合金からなる複合継目無管。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C:0.05%まで、Si:0.5%まで、Mn:0.5%まで、P:0.01%まで、Cr:20%から25%まで、Mo:8%から12%まで、Nb:0.5%を超えて1.0%まで、Fe:15%を超えて20%まで、A1:0.4%まで、希土類元素の合計で0.1%まで、Ca:0.01%まで、Mg:0.01%まで、B:0.01%まで、残部がNiおよび不可避の不純物からなり、下記(a)式を満たす化学組成を持つことを特徴とする耐食性と加工性に優れたニッケル基合金。

$$Fe(\%) \geq 4 \times Nb(\%) + 12.5 \quad \dots \dots \quad (a)$$

【請求項2】請求項1に記載のニッケル基合金からなる継目無管

【請求項3】管外表面側もしくは管内表面側または管内外表面側が、請求項1に記載のニッケル基合金からなる複合継目無管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、過酷な腐食環境に耐える優れた耐食性と、熱間および冷間での良好な加工性を兼ね備え、しかも比較的安価なニッケル基合金、ならびにその合金を素材とする継目無管または複合継目無管に関する。

【0002】

【従来の技術】化学工業、石油工業などで使われている設備では、配管用あるいは構造用などの金属材料が、高温下でアルカリ性または酸性の溶液に曝されるような条件で用いられることがある。また、ボイラの過熱器管、蒸発管あるいは構造部材、熱交換器の熱交換器管、コンデンサー管、触媒管あるいは構造部材などは、高温・高圧下で、かつ腐食性雰囲気で用いられる。

【0003】特に、ごみ焼却廃熱回収ボイラやソーダ回収ボイラ（以下、これらを総称して「産業廃棄物処理ボイラ」と記す）などでは、ボイラ管は、高温下で塩素ガス、塩化水素等の腐食性の強いガスや塩酸、硫酸等による激しい腐食を受ける。

【0004】上記のように極めて苛酷な腐食環境に曝される条件で用いられる管等の材料としては、当然十分な耐食性を備えたものが採用されている。例えば、ボイラの過熱器管、蒸発管などには、JIS G 4903, 4904に規定されているNi-Cr-Fe合金が用いられる場合がある。これらの規格にある6種の高耐食合金の中でも、特に苛酷な腐食環境に対しては、8~10%（以下、化学組成に関する%は全て重量%である）のMoを含むNCF625TPあるいはNCF625TB合金が使用されている。

【0005】NCF625TP合金およびNCF625TB合金（以下、これらをまとめて625合金と記す）は、Cr:20~23%、Mo:8~10%、Fe:5%以下、Nb+Ta:3.15~4.15%を主成分とし、他にA

1、Tiを含むニッケル（Ni）基合金で、そのNi含有量は58%以上と規定されている。この合金は、主としてCr、Ni、Moの作用により、極めて苛酷な腐食環境においても優れた耐食性を備えるものである。

【0006】625合金を熱交換器管のような継目無管とする場合には、ユジーンセジュルネ法のような熱間押出し法によって製管し、さらに冷間圧延または冷間抽伸を施して製品とすることが多い。しかし、625合金は熱間加工性が極めて悪い。したがって、熱間押出し後は疵が多発するので、手入れにより素管の疵を取り除かなければならない。また、冷間加工性も悪いため、冷間圧延や冷間抽伸などの製造段階で、1工程（1バス）当たりの加工度を低くし、工程数（バス回数）を増やすことによって問題を回避しているのが実状である。このように625合金の製管には多くの手間と複雑な工程を必要とするので生産性および歩留りが低い。このことと原材料（Ni、Mo、Cr等）が高価なことが相俟って、625合金の価格を押し上げている。

【0007】上記625合金は、もともと650°C付近の温度域で時効硬化する性質を持っている。そのために、500°Cを超える高温域で長時間使用されると、合金の韌性が著しく低下する。したがって、高温域で用いられる機器に使用した場合、加熱・冷却の繰り返しによる熱疲労等により損傷を起こす危険性があるので、使用温度が高い条件では信頼性が乏しく、使用が制限される。

【0008】625合金よりも熱間加工性が良いという高Mo-ニッケル基が、WO95/31579（PCT国際公開公報）によって開示されている。この合金は、加工性を悪化させるNbの含有量を0.5%以下に制限したことを特徴とする。このようにNbを少なくしても、耐食性においては625合金に劣らないという。しかしながら、その「優れている」とされる耐食性は、熱間押出し加工の後に熱処理されただけの試験片を、ごみ焼却炉のある部位に試験プローブとして挿入して行った試験で判定されたものである。ごみ焼却炉における腐食環境は焼却炉内の管の位置、燃焼条件等により広汎に変化する。従って、上記の公報に記載された合金の優れた耐食性というのは、極めて限定された腐食環境下でのみ認められた特性にすぎない。

【0009】上記公報に開示される合金ではTi（チタン）が事実上必須の成分となっている。しかし、合金中のTiは空気中のNと反応し、製管中に塊状のTiNが管の表面に析出するため、押出し製管したときに製品に疵を生じさせるという問題がある。

【0010】ボイラの過熱器管、熱交換器管などには冷間で曲げ加工が施されたまま高温で使用されるものがある。また、例えばボイラの缶壁の蒸発管としてパネルに組み立てられるときには、管は溶接される。625合金のような高耐食性合金は、厳しい腐食環境に曝される継目無钢管として使用されるのであるが、上記の曲げ加工

3
のような冷間加工が施された管を、特別な後熱処理をせずに、そのまま高温で使用した場合や、溶接部（具体的には溶接熱影響部、即ちHAZ）は、銳敏化して腐食しやすい状態になる。従って、信頼性の高い実用合金としては、冷間加工後および溶接後の耐食性が良好であることも必ず備えるべき特性である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、下記①から④の全ての特徴を備えたニッケル基合金を提供することにある。

【0012】①625合金に匹敵する耐食性、特に、冷間加工の後、銳敏化する条件で使用された場合および溶接された場合にも実用に十分な耐食性を持つ。

【0013】②625合金よりも熱間および冷間での加工性に優れる。

【0014】③高温での長時間使用でも時効による韌性低下が小さい。即ち、組織安定性が高い。

【0015】④625合金よりも安価である。

【0016】さらに、本発明は、上記のすべての特性を備えた合金を素材とする継目無管および複合継目無管を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)の高耐食性ニッケル基合金、ならびに(2)および(3)の継目無管を要旨とする。

【0018】(1) 重量%で、C: 0.05%まで、Si: 0.5%まで、Mn: 0.5%まで、Cr: 20%から25%まで、Mo: 8%から12%まで、Nb: 0.5%を超えて1.0%まで、Fe: 15%を超えて20%まで、Al: 0.4%まで、希土類元素の合計で 0.1%まで、Ca: 0.01%まで、Mg: 0.01%まで、B: 0.01%まで、残部がNiおよび不可避の不純物からなり、下記(a)式を満たす化学組成を持つことを特徴とする耐食性と加工性に優れたニッケル基合金。

【0019】

$$Fe(\%) \geq 4 \times Nb(\%) + 12.5 \quad \dots \quad (a)$$

(2) 上記(1)のニッケル基合金からなる継目無管

(3) 管外表面側もしくは管内表面側または管内外表面側が、上記(1)のニッケル基合金からなる複合継目無管。

【0020】Nbは、精製技術上分離が困難なTa（タンタル）を伴っていてもよい（Taの作用効果は、Nbと同じである）。JIS G 4903, 4904における「Nb + Ta」で3.15~4.15%という表示は、上記のような意味の表示である。従って、以下の説明ではNbと記して「Nb + Ta」を意味するものとする。

【0021】

【発明の実施の形態】前記のように、625合金の熱間加工性および冷間加工性が劣る原因、ならびに高温において組織安定性が低下する原因は、3.15~4.15%という多量のNbの含有に原因がある。

10

20

30

40

50

【0022】625合金におけるNbの多量添加は、耐食性の確保と高温での時効硬化による合金の高温強度の低下防止を目的としている。ガスターピン用ブレード材などとしては、極めて高い高温強度が要求されるので、Nbの添加による高温強度の確保が必要である。しかし、本発明が対象としている合金の用途、すなわち、主に配管用、ボイラ・熱交換器用等の継目無管や構造材などでは、それほど高い高温強度を必要としない。材料の特性としては、625合金と同程度の耐食性を備えること、継目無合金管等の製造に適した加工性を備えること、さらには高温下での使用時に韌性の低下を起こさないように、高温での組織の安定性を備えることの方がむしろ重要である。

【0023】加工性の改善と高温での組織安定性の向上には、Nbの含有量を少なくすることが有効であると考えられる。前掲のWO95/31579に開示される合金は、この考えに基づいて発明されたものと推察される。しかしながら、Nbを無闇に下げるに耐食性が低下する。Nbは、合金中のC（炭素）を炭化物として固定し、Cr炭化物の生成による銳敏化を防止するのであるが、Ni基合金の炭化物固溶度は極めて小さいので、C含有量を極く低くしてもCr炭化物の析出が避けがたい。特に、銳敏化しやすい冷間加工部および溶接熱影響部での優れた耐食性を確保するためには、ある程度の量のNbの添加が必要である。

【0024】本発明合金は、加工性の改善と耐食性の維持とを両立させることができるNbの含有量を確定し、さらにFeを始めとする他の合金元素の適正な含有量を追求することによって得られたものである。さらにNbの含有量を最適な範囲に定めることによって、高温域における長時間使用時の組織安定性も改善され、本発明合金は500°Cを超える高温域で長時間使用しても脆化を起こさない。

【0025】以下に、本発明の合金を構成する各元素の作用と含有率の適正範囲およびその根拠について説明する。

【0026】C（炭素）：C含有量が多い場合には、CがCrと結合し結晶粒界にCr炭化物が析出する。Cr炭化物が析出すると、結晶粒界近傍にCr欠乏層が形成され、粒界腐食が起こりやすくなる。即ち、銳敏化する。そのため、C含有量は0.05%までとする。Cは少ない方がよいので、下限は経済性を勘案した工業的に製造可能な量である。

【0027】Si（珪素）：Siは脱酸剤として有効な元素である。しかし、Si含有量が0.5%を超えると、合金が650°C程度の高温に加熱された場合、脆いシグマ相が析出し、加熱脆化感受性を高める。したがって、Siは0.5%以下の範囲で、できるだけ少ない方が望ましい。Al等で十分に脱酸される場合にはSiは実質上無添加でもよい。

【0028】Mn (マンガン) : Mnはオーステナイト形成元素であり脱酸剤としても作用する。しかし、その含有量が0.5%を超えると熱間加工性を損なうので、0.5%以下とする。SiまたはAlで十分脱酸される場合には、実質上、無添加でもよい。

【0029】Cr (クロム) : Crは種々の腐食環境における耐食性、耐高温酸化性を確保する上で不可欠の元素である。その効果は20%以上で顕著となる。ただし、Mo含有量の多い本発明合金においては、Cr含有量が25%を超えた場合、合金が700°C程度の高温に加熱されると脆い α -Cr相が析出し、合金の韌性が低下する。したがって、Cr含有量は20~25%が適正範囲である。

【0030】Mo (モリブデン) : Moは、塩素イオンを含む腐食環境での孔食、すきま腐食および各種の酸に対する全面腐食、塩化物を含む溶融塩腐食に対する合金の耐食性を著しく高める。

【0031】その作用は8%以上で顕著となり、12%を超えると飽和する。したがって、Mo含有量の適正範囲は8~12%である。

【0032】Al (アルミニウム) : Alは脱酸剤として必要な元素である。合金中に残留する必要は必ずしもないが、十分な脱酸効果を得るために0.1%程度以上は含有させることが望ましい。ただし、含有量が0.4%を超えると、高温における長時間使用の際あるいは熱間加工中に脆い金属間化合物が析出する。そのため、合金の脆化とクリープ延性の低下が起こるので、Alの含有量は0.4%までとした。

【0033】Nb (ニオブ) : Nbは炭化物を形成する傾向の強い元素であり、合金中のCを固定してCr炭化物の析出を抑制する働きがある。そのため、合金の粒界腐食感受性を抑えて耐粒界腐食性を向上させる作用がある。他方において、Nbは合金の加工性および高温での組織安定性を損なう元素である。

【0034】図1は、後述の表1に示すNo.1~No.10の合金の20%冷間圧延材を鋭敏化させた材料のヒューイ試験の結果をNb含有量によって整理したグラフである。なお、ヒューイ試験の条件は、後述の実施例のIIのivに示すとおりである。図1のデータから、もっとも厳しく鋭敏化を促進する条件で熱処理された冷間加工材であっても、Nbの含有量が0.5%を超えると耐食性が著しく向上し、625合金に匹敵する高耐食性が得られることがわかる。

【0035】図2は、同じく表1のNo.1~No.10の合金の溶接熱影響部(HAZ)の高温腐食試験(400°C×20時間)の結果をNb含有量によって整理したグラフである。

【0036】試験条件は、実施例のIIのviに記載するところである。この図から、合金のC含有量のいかんにかかわらずNb含有量が0.5%を超えると高温耐食性が著

しく向上することが明らかである。

【0037】以上の試験結果から、本発明合金では、0.5%を超えるNbを必須とした。

【0038】一方、Nbが過剰な場合には、熱間加工性および冷間加工性を損なうとともに、加熱脆化に対する感受性が高くなる。このNbの悪影響は、次に述べるようにFeによって緩和できる。しかし、Nbの含有量が1.0%を超えると、その悪影響を除くのに要するFeの量が増えすぎて、別の弊害が生じる。従って、Nb含有量は1.0%までに留める。

【0039】Fe (鉄) : Feは、本発明合金の熱間加工性を向上させ、かつ、Nbを含有するニッケル基合金においては高温での長時間時効による加熱脆化を防ぐ。上記のように、本発明の合金は、耐食性を確保するため1.0%までのNbを含む。それによって損なわれる熱間加工性および耐加熱脆化性をFeの添加量を増やすことによって補う。

【0040】図3は、表1に示すNo.11からNo.25まで(ただしNo.21~23を除く)の合金のグリーブル熱間加工試験(Gleeble Test)の結果を、NbとFeの含有量によって整理したグラフである。試験条件の詳細は、実施例のIIのiに記載した。ここでは、熱間押出しでの製管性を判断する基準として用いられる絞り値が60%以上のものを熱間加工性に優れる(○)とし、10%に満たないものを熱間加工性不良(●)として示してある。

【0041】図3の破線は、 $Fe(\%) = 4 \times Nb(\%) + 12.5$ を表す。この線よりも右側、即ち、 $Fe(\%) \geq 4 \times Nb(\%) + 12.5$ の領域は、熱間加工性が良好な範囲である。15%を超えるFeが含有されていれば、本発明合金のNb含有量の範囲で確実に熱間加工性に優れた合金が得られる。

【0042】図4は、後述する実施例のIIのiiiの試験による前記No.11からNo.25まで(ただしNo.14とNo.21~23を除く)の合金の加熱脆化特性をFeの含有量によって整理したグラフである。図示のとおり、Feの含有量が15%を超えると、加熱時効後のシャルビー衝撃値が著しく大きくなる。即ち、15%を超えるFeによって、加熱脆化が効果的に防止されている。

【0043】上記のように、Feの增量は、加工性の改善と加熱脆化の防止に顕著な効果を持つが、他方、Feの含有率が高くなれば合金のベースをなすNiの含有率が相対的に低下し、耐食性の確保が困難になるので、Fe含有量の上限は20%とする。なお、625合金に比べてFeの含有量がはるかに多い(換言すれば、Niの含有量が10%以上も少ない)ことによって、本発明の合金は625合金よりも安価になるという利点もある。

【0044】P (りん) : Pは、原料から不可避的に混入してくる不純物元素であって、合金の加工性を害する。前記のようにNbを低く制限することに加えて、P含有率を0.01%以下とすることによって、合金の熱間加

工性を飛躍的に向上させることができる。従って、Pの低い原料を用いたり、溶湯に対して脱酸処理を施すことなどの対策を講じて、0.01%以下で、できるだけ低く抑えるのがよい。

【0045】Ca (カルシウム) およびMg (マグネシウム) : これらは、必須ではないが、特に優れた熱間加工性が要求される場合に添加することができる元素である。ただし、これらの元素の含有量がそれぞれ0.01%を超えると低融点の金属間化合物が析出し、かえって熱間加工性が悪くなる。

【0046】なお、熱間加工性向上を狙ってCaまたはMgを添加する場合には、それぞれ、または両者合わせて0.003%以上の含有量とするのが望ましい。

【0047】REM (希土類元素) : Y、La、CeなどのREMも必須ではないが、Ca、Mgと同様、合金の熱間加工性をいっそう向上させる場合に含有させることができる。また、REMは、合金が高温で使用される場合、合金表面に生成する保護皮膜 (酸化の進行を抑制する効果のあるスケール) の密着性を改善し、耐高温酸化性を向上させる働きも持っている。これらの効果は、REMの合計含有量が0.02%以上の場合に顕著になる。前記のCa、Mgと併用すればいっそう有効である。しかし、REMの合計含有量が0.1%を超えると、Ni、Cr、Mo等との金属間化合物が生じ、合金の熱間加工性を悪くする。

【0048】B (ボロン) : Bは結晶粒界に偏析し、粒界すべり等の作用による高温クリープ変形に対して、結晶粒界を強化する働きがある。この粒界強化効果を得るために、Bを添加してもよい。Bを含有させる場合には、0.002~0.01%程度が好ましい。0.002%未満では上記の効果が期待できず、0.01%を超えると、NiB等の低融点化合物が生成して合金の熱間加工性が悪くなるからである。

【0049】JIS G 4903および4904の625合金では、0.40%までのTiが許容されている。Tiはもともと合金中のNがCr、Nとして結晶粒界に析出し耐食性に悪影響を及ぼすことから、NをTiNとして析出させ固定するため添加されてきた。しかし、Feの含有量を15%以上にすればCr、Nの固溶量が増加するので、NをTiにより固定せずとも耐食性には何ら悪影響のないことが確認された。むしろ、先に述べたように、Tiは熱間押出して製管した管にできる疵の原因の一つとなる。従って、Tiを積極的に添加するのは避けるべきであり、不純物としてその許容上限を0.1%までに抑えるのが望ましい。

【0050】本発明のニッケル基合金は、通常工業的に使用されている設備とプロセスで製造することができる。例えば、Ni、Cr、Fe等の溶解原料をアーキ式電気炉または高周波誘導溶解炉等で溶解し、脱酸および

成分調整を行った後、造塊法または連続鋳造法によって、インゴット (鋳塊) 、スラブ等に鋳造する。本発明合金の製造の場合には、溶解、成分調整の工程で、真空溶解あるいは真空処理を利用するのも有効である。

【0051】インゴットから継目無管を製造する場合には、例えば、押出し製管用のビレットに加工し、ユージンセシユルネ法等で製管すればよい。また、板材を製造する場合には、スラブを熱間圧延して板にすればよい。

【0052】上記の熱間押出し等で製造した管 (素管) は、引き続き軟化熱処理を施した後、冷間圧延あるいは冷間抽伸により所定の管寸法に調整される。その後、溶体化熱処理を施され製品となる。溶体化熱処理は、1000~1200°C程度の温度に加熱して急冷する処理である。このようにして製造された管製品に、さらに冷間または熱間での曲げ加工および溶接を施してパネルに組立て、そのパネルがボイラ等の実機に組み込まれる。

【0053】本発明合金は、板、棒、その他 (例えば溶接材料) としても利用できるが、その優れた加工性を利用して、管として利用するのに好適である。管は、本発明合金のみからなる単管 (単一素材の管) のみならず、本発明合金を腐食環境に直接さらされる管の内表面側もしくは外表面側の材料とし、他方の材料は安価な炭素鋼、低合金鋼またはステンレス鋼とする2層複合継目無管としてもよい。管の内外両表面とも腐食環境に触れる管であれば、管内外表面側を本発明合金とし、その中間を前記のような他の材料とする3層の複合継目無管としてもよい。

【0054】上記の複合継目無管は、押出し製管用のビレットを2層または3層構造に組み立て、その組み立てたビレットを押出し製管することによって製造できる。

【0055】

【実施例】

I. 試験材料の準備

表1に示す化学組成の合金を各50kg、真空溶解炉で溶解しインゴットに鋳造した。このインゴットの外表面を切削して取り除いた後、1200°Cに5時間加熱し、1200から1050°Cの温度範囲で熱間鍛造を行った。鍛造後のサイズは、厚み20mm、幅100mmである。グリーブル試験以外の各試験における試験材料は、この鍛造材を1100°Cで2時間加熱し、軟化焼鈍を行った。さらに、冷間圧延により厚み14mmの冷延板とした。冷間圧延後の溶体化熱処理条件は1100°Cで1時間加熱後水冷とした。グリーブル試験には、インゴットから採取した試験片を用いた。

【0056】パネルへの施工を模擬するため、一部の溶体化熱処理後の板材を更に冷間圧延により11.2mm厚まで圧下 (板厚減少率20%) し、得られた板から試験片を採取した。

【0057】

【表1】

(表1)

合金 No.	化 学 组 成 (重 量 %)										備 考
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Al	Fe	
A	0.02	0.40	0.38	60.3	21.6	8.8	0.20	3.7	0.19	4.9	625合金
B	0.005	0.42	0.30	60.1	21.6	8.6	0.21	—	0.10	8.6	比較例合金
1	0.02	0.21	0.19	63.1	21.3	8.7	—	—	0.24	6.2	“
2	0.02	0.21	0.19	62.4	21.2	8.8	—	0.18	0.24	6.8	“
3	0.02	0.20	0.18	61.8	21.4	9.1	—	0.42	0.26	6.6	“
4	0.02	0.21	0.22	62.7	20.9	8.8	—	0.60	0.24	6.3	“
5	0.02	0.20	0.20	62.6	21.2	8.8	—	0.80	0.25	5.9	“
6	0.007	0.20	0.20	58.1	21.3	8.7	—	—	0.22	16.2	“
7	0.007	0.19	0.21	52.7	21.2	9.2	—	0.23	0.20	16.0	“
8	0.007	0.20	0.20	52.8	21.1	9.0	—	0.37	0.20	16.1	“
9	0.007	0.21	0.21	53.2	20.8	9.1	—	0.68	0.19	15.8	本発明合金
10	0.007	0.21	0.22	51.9	21.6	8.8	—	0.83	0.21	16.0	“
11	0.02	0.28	0.31	58.1	21.8	8.7	—	0.55	0.20	9.5	比較例合金
12	0.02	0.22	0.29	58.3	21.9	8.8	—	0.63	0.21	10.5	“
13	0.01	0.20	0.29	57.7	21.0	8.7	—	0.91	0.25	10.9	“
14	0.01	0.22	0.30	52.6	21.8	9.0	—	1.14	0.22	15.6	“
15	0.02	0.21	0.29	55.2	20.1	8.2	—	0.56	0.26	15.1	本発明合金
16	0.01	0.21	0.31	53.7	20.8	8.6	—	0.63	0.24	15.4	“
17	0.01	0.19	0.31	50.1	22.8	8.9	—	0.91	0.24	18.5	“
18	0.02	0.20	0.30	48.2	21.2	8.7	—	0.84	0.25	18.4	“
19	0.02	0.20	0.29	48.1	21.6	9.4	—	0.54	0.22	19.6	“
20	0.02	0.19	0.31	48.2	21.5	8.9	—	0.87	0.26	19.7	“
21	0.01	0.19	0.21	52.5	21.2	8.8	—	0.61	0.21	16.1	B:0.0025
22	0.02	0.21	0.19	52.7	21.8	8.8	—	0.59	0.20	15.9	Ca:0.003 Mg:0.004
23	0.01	0.20	0.19	52.3	21.3	8.9	—	0.62	0.20	16.2	Y:0.04
24	0.02	0.19	0.31	58.0	21.2	8.2	—	0.71	0.19	13.1	比較例合金
25	0.01	0.19	0.29	54.7	20.8	8.6	—	0.86	0.19	14.2	“

【0058】II. 試験の種類と試験条件

i. 熱間加工性：鋳造後のインゴットから径10mm、長さ130mmの丸棒を切り出し、1250°Cに加熱した後、1225°Cでのグリーブル試験を行って破断絞り値で熱間加工性を評価した。

【0059】ii. 冷間加工性：JIS Z 2241に規定されている常温引張試験における絞りで評価した。引張り試験片としてはJIS Z 2201に規定されている4号試験片に準じた試験片（ただし径6mm）を用いた。

【0060】iii. 時効による合金の脆化度：試験片を650°Cで3000時間加熱した後、0°Cでシャルピー衝撃試験を行いシャルピー衝撃値によって評価した。用いた試験片はJIS Z 2202に規定されている4号試験片である。

【0061】iv. 湿食に対する抵抗性：下記の①～④の4種の試験によって評価した。供試材はNo.9、10および15～23の本発明合金およびNo.Aの比較合金（625合金）、No.Bの比較合金（WO95/31579号によって開示された合金）である。試験片としては、供試材の板厚中央部から切り出した幅10mm、長さ40mm（応力腐食割れ感受性試験の場合は、長さ75mm）、厚さ3mmの短冊状腐食試験片を用いた。

【0062】①硝酸溶液中における耐粒界腐食性：JIS G 0573に定められているヒューイ試験（65%硝酸腐食試験）によって評価した。試験材としては、板厚減少率20%の冷間加工を施した供試材をもつと厳しく鋭敏化を受けるとされている750°Cで1時間の加熱の後、空冷した鋭敏化処理材（管の曲げ加工部を想定）を用いた。

【0063】②濃厚塩化物溶液中における耐応力腐食割れ性：JIS G 0576に定められている沸騰42%MgCl₂水溶液中のU字曲げ試験によって評価した。試験では、上記の溶体化材の板状試験片をU字曲げした後、沸騰42%塩化マグネシウム溶液中に100時間浸漬し、応力腐食割れ（SCC）の発生の有無を調査した。

【0064】③酸・アルカリ溶液中の耐食性：試験片を腐食溶液に浸漬し、板厚の減少量から腐食速度を求める方法によって評価した。腐食溶液は、50%NaOH溶液（沸騰）、50%硫酸溶液（80°C）および5%HCl（50°C）の3種類である。

【0065】v. 大気中での耐高温酸化性：1000°Cで100時間加熱した後の試験片の酸化增量によって評価した。

【0066】vi. 耐高温腐食性：溶接熱影響部についての耐高温腐食性を調べるために下記①と②の試験を行っ

た。溶接は次の条件で実施した。

【0067】14mm厚の溶体化熱処理を施した板に開先をつけた後、溶接材料としてAWSのER NiCrMo-3を用いて行った。溶接法はGTAWで、初層を溶接入熱9.4KJ/cmで、第2～第7層までを溶接入熱14.4KJ/cmとして溶接した。腐食試験片は溶接熱影響部より採取した。

【0068】① 都市ごみや産業廃棄物等を焼却する炉に付随する廃熱回収ボイラ、製紙工場で使用されているソーダ回収ボイラなどの過熱器、あるいは火炉壁蒸発管や節炭器（エコノマイザー）、ガスーガス熱交換器などの環境に相当する高温腐食環境における耐高温腐食性を評価した。

【0069】この試験では、幅15mm、長さ15mm、厚さ3mmの溶接熱影響部を中心として切り出した板状試験片を用いて、その試験片の表裏全表面に、実炉のボイラチューブ表面に付着する腐食性付着灰を模擬した合成灰を試験片単位表面積当たり30mg/cm²塗布した。この合成灰はNa₂SO₄、K₂SO₄、NaCl、KCl、FeCl₃、Fe₂O₃およびPbCl₂を混合した灰で、重量%にして、Pb:20.28% (PbO換算)、Cl:18.5%、SO₃:19.58%を含む。

【0070】② 焼却炉の排ガスを模擬した組成の腐食性ガス(1500ppm HC1-100ppmSO₂-7.5%O₂-7.5%CO₂-20%H₂O-bal.N₂)を通気した試験炉中で、400°Cで20時間試験片を加熱し、試験片の腐食減量および最大粒界浸食深さ(光学顕微鏡で測定)を調べた。

【0071】III. 試験結果

i. 熱間加工性: グリープル試験の結果を表2に示す。この結果を合金のFeとNb量とで整理した結果が図3である。本発明合金(No.15～20)では、すべて80%以上という高い絞り値が得られており、熱間押出しが問題なく行えることが確認された。一方、Fe量の少ない合金(No.11～14、および24、25)では破断絞りが10%に満たず、熱間加工性はきわめて悪い。すなわちNb含有合金の場合、合金の熱間加工性の改善のためにFeを15%以上含有させることが必要であることが確認された。既存の625合金(比較例合金A)も破断絞りは0バーセントで、熱間加工性に劣るものであった。

【0072】図3を見れば、ステンレス鋼管の熱間押出し温度として多用される1225°Cにおける絞り値はFe(%) $\geq 4 \times Nb(%) + 12.5$ の範囲にある合金において80%以上が確保されることがわかる。

【0073】

【表2】

〔表2〕

区分	合金No.	グリープル試験の破断絞り値(%)
比較例	11	5
"	12	5
"	13	0
"	14	0
本発明例	15	90
"	16	85
"	17	80
"	18	85
"	19	85
"	20	80
比較例	24	5
"	25	5
"	A	0
"	B	75

【0074】ii. 冷間加工性: 常温における引張試験での絞り値で評価した冷間加工性を表3に示す。同表から明らかのように、絞り値は本発明合金で80%台を確保できており、常温における冷間加工性においても既存の625合金(比較例合金A)に比し、優位にあることがわかる。

【0075】

〔表3〕

区分	合金No.	常温引張試験の絞り値(%)
比較例	A	60
"	B	80
"	2	75
本発明例	9	85
"	16	82
"	21	80
"	22	83
"	23	85

【0076】iii. 時効による合金の脆化度: 時効処理後の試験材のシャルピー衝撃値を表4に示す。この結果の中、Nb含有量が0.5～1.0%の範囲にある合金の衝撃値を合金のFe量で整理し、図4に示す。

【0077】表4および図4の試験結果から、Nbを0.5～1.0%含有する高Mo合金においては、合金の加熱脆化に対する抵抗性は合金のFe量に大きく依存すること、およびFeを15%以上含有させることによって合金の加熱脆化に対する抵抗性を著しく改善できることが確認された。既存の625合金(比較例合金A)では、

650°C×3000時間の時効によりシャルピー衝撃値が5 J/c
m²となって、著しく脆化していることがわかる。

【0078】

【表4】

区分	合金 No.	0°Cシャルピー 衝撃値 (J/cm ²)
比較例	1 1	8
"	1 2	20
"	1 3	15
本発明例	1 5	220
"	1 6	182
"	1 7	210
"	1 8	193
"	1 9	222
"	2 0	200
比較例	2 4	21
"	2 5	40
"	A	5
"	B	160

*

【表5】

区分	合金 No.	冷間圧延材の耐粒界腐食性 (腐食減量、g/m ² /h)	耐応力腐食割れ性 (割れ発生の有無)
比較例	1	20	なし
	2	12	なし
	3	14	なし
	4	1.5	なし
	5	1.2	なし
	6	12	なし
	7	12	なし
	8	7.8	なし
本発明例	9	1.4	なし
"	10	1.1	なし
比較例	A	1.0	なし
"	B	18	なし

【0083】酸、アルカリ溶液中での耐食性の試験結果
を表6に示す。本発明合金の耐酸、耐アルカリ性は、既
存の625合金と実質的に変わらないことがわかる。

【0084】v. 大気中での耐高温酸化性

* 【0079】iv. 浸食に対する抵抗性:

① 硝酸溶液中における粒界腐食試験(銳敏化特性)および応力腐食割れ試験の結果を表5に示す。そのうち粒界腐食試験の結果を合金のNb量で整理し、図1に示す。

【0080】これらのデータから、冷間加工を受けた合金の銳敏化特性にはNb含有量が大きく影響しており、銳敏化を避けるためには0.5%を超えるNbが必要であることがわかる。

10 【0081】② 濃厚塩化物溶液中での耐応力腐食割れ性は、Feの含有量が20%になっても、即ち、Ni含有量が減少しても、ほとんど影響を受けず、きわめて良好であることが判明した。

【0082】

【表5】

40 表6に試験結果を併記した。耐高温酸化性も625合金
と同レベルである。

【0085】

【表6】

15
(表6)

区分	合金 No.	腐食速度 (g/m ² ·h)			耐高温酸化性 酸化增量 (mg/cm ²)
		50% NaOH (沸騰)	50% H ₂ SO ₄ (80°C)	5% HCl (50°C)	
比較例	A	0.03 未満	0.45	0.05	3 未満
"	B	0.03 未満	0.44	0.07	3 未満
"	2	0.03 未満	0.42	0.06	3 未満
本発明例	9	0.03 未満	0.40	0.04	3 未満
"	16	0.03 未満	0.38	0.04	3 未満
"	21	0.03 未満	0.42	0.05	3 未満
"	22	0.03 未満	0.41	0.05	3 未満
"	23	0.03 未満	0.40	0.04	3 未満

【0086】vi. 溶接熱影響部の耐高温腐食性

表7に試験結果を示す。この結果の一部を合金のNb量で整理して示したのが図2である。表7から明らかなように、Nb含有量の少ない、またはNbが添加されていない合金（合金B、No.1~3, 6~8）では、この試験条件のような過酷な腐食環境では鋭敏化により粒界浸食が顕著に生じる。Nbの含有量が0.5%を超えて本発明合金では、既存の625合金なみの優れた耐高温腐食性を有することが確認された。

【0087】

【表7】

【表7】

区分	合金 No.	溶接熱影響部 (HAZ)	
		腐食減量 (mg/cm ²)	最大粒界浸食深さ (μm)
比較例	A	12.5	2.5 未満
"	B	14.2	280
"	1	14.0	240
"	2	13.2	210
"	3	12.6	120
"	4	12.5	2.5 未満
"	5	12.3	2.5 未満
"	6	14.0	160
"	7	13.4	180
"	8	13.2	120
本発明例	9	12.6	2.5 未満
"	10	12.4	2.5 未満
"	21	12.6	2.5 未満
"	22	12.5	2.5 未満
"	23	12.5	2.5 未満

【0088】

【発明の効果】実施例にも示したとおり、本発明合金はMo含有量の高いニッケル基合金としては、極めて優れ

た熱間加工性を有するため、熱間押出し法により容易に継目無管とすることができます。また冷間加工性にも優れるため、冷間引伸や冷間圧延も比較的容易である。

【0089】本合金を素材として製造された合金管（単管）について、高温強度ならびにクリープ破断強度を調査したところ、これらの特性も良好であった。例えば50°Cにおける高温強度は、約600MPaで、625合金よりは低めであるが、SUS304TBの470MPaよりも高い。またクリープ破断強度も600°CではSUS316HTBなみの性能を有しており、高温でボイラチューブとして十分使用できることが確認された。

【0090】本発明合金は、種々の過酷な腐食環境において既存の625合金に匹敵する優れた耐食性を示す。しかも、上記のように熱間加工性および冷間加工性にも優れるので、製管時に表面疵が発生しにくい。従って、製品の疵トリミングの工程の削減および製品歩留まりの向上による製造コストの低減ができる。さらに本発明合金は、625合金に比較して高価なNiの含有量が10%程度も少ないので、経済性は一層優れる。

【0091】本発明合金を用いれば、単一素材の継目無管は勿論、従来の625合金では製造困難であった二重管、三重管などの複合継目無管も容易に製造できる。本発明合金で製造したこれらの継目無管は、高温における組織安定性に優れるため、高温で長時間使用しても従来の625合金で問題となっていた加熱脆化が起こりにくい。従って、過酷な腐食環境で、かつ高温で長時間稼働しなければならない設備の配管や熱交換管として、またこれらの装置の構造用材料などとして用いるのに極めて好適である。

【図面の簡単な説明】

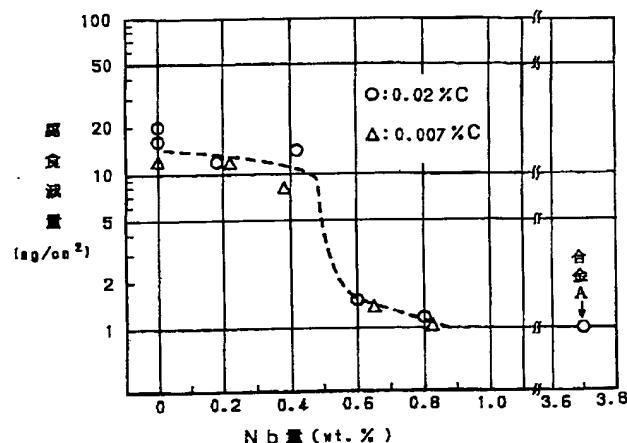
【図1】実施例で試験した合金の20%冷間圧延材に関するヒューイ試験の結果をNb含有量によって整理したグラフである。

【図2】実施例で試験した合金の溶接熱影響部 (HAZ) の高温腐食試験 (400°C × 20時間) の結果をNb含有量によって整理したグラフである。

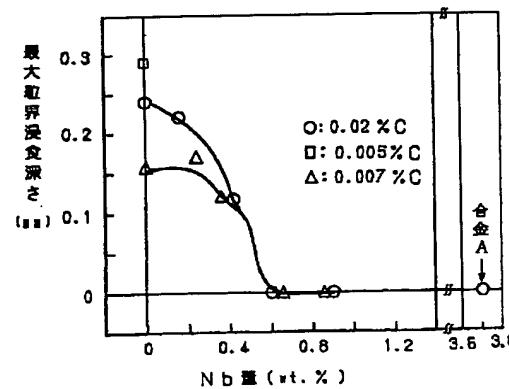
【図3】実施例で試験した合金のグリーブル熱間加工試験の結果をNbとFeの含有量によって整理したグラフである。

*

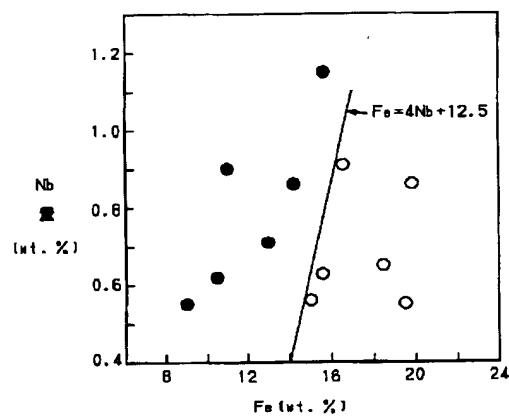
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

